BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

OZONS UND DES OZONGEHALTES

DER

ATMOSPHÄRISCHEN LUFT.

VON

J. PLESS UND DR. VICTOR PIERRE,

K. K. PROFESSOREN.

(Aus dem Octoberhefte des Jahrganges 1856 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kais. Akademie der Wissenschaften [Bd. XXII, S. 211] besonders abgedruckt.)

Aus der k. k. Hof- und Staatsdruckerei zu Wien. 1856.

Beiträge zur Kenntniss des Ozons und des Ozongehaltes der atmosphärischen Luft.

Von **J. Pless** und **Dr. Victor Pierre,**
k. k. Professoren.

(Vorgelegt vom Herrn Regierungsrath A. v. Ettingshausen in der Sitzung vom 17. Juli 1856.)

§. 1. Die Thatsache, dass auf gewöhnliche Weise zubereitete Jodkaliumkleister-Papiere in abgeschlossenen Räumen selbst dann keine bemerkbare Färbung zeigen, wenn die Gegenwart von Ozon in der Luft keinem Zweifel unterworfen sein kann (z. B. wenn man einer Elektrisirmaschine anhaltend kräftige Funken entlockt, wobei sich das Ozon durch den Geruch zu erkennen gibt), veranlasste uns sowohl die Bedingungen, welche das Auftreten der Jodreaction in den sogenannten Ozonometer-Papieren begünstigen oder beeinträchtigen, als auch die Erscheinungen bei der Ozonbildung überhaupt zum Gegenstande näherer Prüfung zu machen.

§. 2. Da die unter dem Namen Ozonometer von Basel aus in den Handel gebrachten, und von den Meteorologen benützten Papiere der Luft ausgesetzt nicht selten ganz anomale, an dem Jodkleister allein bisher nicht bemerkte röthliche oder bräunliche Färbungen annehmen, ferner Papiere, welche bereits intensive Färbung angenommen haben, sich nicht selten vollständig wieder entfärben, wenn sie vom Regen benetzt werden oder im feuchten Zustande längere Zeit in der Luft geschlossener Räume verweilen, liess es uns nöthig erscheinen, die gedachten Papiere selbst in Untersuchung zu nehmen. Indem wir, in der Absicht vergleichende Versuche anzustellen, uns selbst Jodkaliumkleister-Papiere darstellten, machten wir sogleich eine bemerkenswerthe Erfahrung. Alles Jodkalium nämlich, das wir uns hierorts auf Handelswege verschaffen konnten, entwickelte mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff; es erschien in schönen Krystallen von blendend weisser Farbe, und war unveränderlich an der Luft, während reines Jodkalium, wie

bekannt, die Neigung hat, sich an der Luft gelb zu färben. Da nun Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien die blaue Färbung des Jodkleisters sehr rasch vernichten, so erschien es uns unzweifelhaft, dass Ozonometer-Papiere, zu deren Darstellung schwefelhaltiges Jodkalium verwendet wurde, einen weit geringeren Grad von Empfindlichkeit gegen Ozon besitzen müssen als solche, die mit reinem, schwefelfreiem Jodkalium erhalten wurden. Wir stellten uns daher zuvörderst reines, d. i. völlig schwefelfreies Jodkalium aus reinem Jodzink dar, und benützten dieses zur Erzeugung von Ozonometer-Papieren, die der k. k. Kreisphysicus zu Lemberg, Herr Dr. Rohrer, mit aus Basel bezogenen Originalpapieren zu vergleichen die Gefälligkeit hatte. Um auch einen etwaigen Einfluss der Papiersorte heurtheilen zu können, hatten wir sowohl gemeines, nicht weiter gereinigtes, als auch schwedisches Filtrirpapier zu unserem Ozonometer benützt, und geben in Folgendem die Resultate der Vergleichungen in Graden der Schönbein'schen Scala.

I. Reihe.

Papier			Papier		
Original-	gemeines	schwedisches	Original-	gemeines	schwedisches
5·5	6·0	7·0	9·0	10·0	9·0
8·5	8·5	8·5	9·0	9·0	9·0
8·0	8·2	8·5	9·0	9·0	8·8
8·2	9·0	9·0	8·2	8·8	8·8
9·0	9·0	9·0	10·0	10·0	10·0
8·5	8·8	8·8	8·5	8·8	8·5
7·5	8·5	8·0			

II. Reihe.

Morgens			Mittags			Abends		
Orig.	Reis.	Diff.	Orig.	Reis.	Diff.	Orig.	Reis.	Diff.
10·0	8·5	+ 1·5	9·0	8·5	+ 0·5	9·0	8·5	+ 0·5
9·8	8·0	+ 1·8	7·5	8·5	— 1·0	8·8	8·8	0·0
8·5	9·0	— 0·5	8·0	9·0	— 1·0	6·5	7·0	— 0·5
10·0	9·0	+ 1·0	·	·	·	8·5	8·5	0·0
8·2	8·0	+ 0·2	8·2	8·0	+ 0·2	9·0	8·5	+ 0·5
9·0	8·5	+ 0·5	9·0	8·5	+ 0·5	9·0	8·5	+ 0·5
7·0	8·2	— 1·2	8·2	8·0	+ 0·2	8·5	8·0	+ 0·5
9·0	8·5	+ 0·5	8·0	8·0	0·0	5·0	7·0	— 2·0

(Fortsetzung der II. Reihe.)

Morgens			Mittags			Abends		
Orig.	Rein.	Diff.	Orig.	Rein.	Diff.	Orig.	Rein.	Diff.
7·0	7·5	— 0·5	7·5	7·0	+ 0·2	7·0	8·0	— 1·0
7·0	7·5	— 0·5	5·5	6·8	— 1·3	5·0	7·0	— 2·0
7·0	7·2	— 0·2	4·0	6·0	— 2·0	7·0	8·0	— 1·0
6·5	7·0	— 0·5	6·5	7·0	— 0·5	5·0	6·8	— 1·8
7·5	7·2	+ 0·3	4·0	6·5	— 2·5	2·0	4·0	— 2·0
2·0	4·0	— 2·0	6·0	8·0	— 2·0	1·0	4·0	— 3·0
5·0	5·0	0·0	7·0	6·8	+ 0·2	2·0	4·0	— 2·0
4·0	6·0	— 2·0	6·8	7·0	— 0·2	5·0	7·0	— 2·0
7·5	6·8	+ 0·7	6·0	6·2	— 0·2	5·0	7·0	— 2·0
7·0	6·8	+ 0·2	7·5	7·8	— 0·3	9·0	8·5	+ 0·5
8·2	8·0	+ 0·2	8·0	7·8	+ 0·2	8·5	8·5	0·0
8·5	8·0	+ 0·5	8·5	8·0	+ 0·5	9·0	8·0	+ 1·0

§. 3. Aus diesen Vergleichungen geht hervor, dass die Beschaffenheit des angewendeten Filtrirpapieres keinen erheblichen Einfluss auf die Empfindlichkeit ausübt, dass aber bei niederen Ozonometergraden die Baseler Originalpapiere bedeutend hinter den mit reinem Jodkalium dargestellten zurückbleiben, dagegen bei den höchsten Graden der Schönbein'schen Scala das entgegengesetzte Verhältniss obwaltet. In der Nähe des 7. Ozonometergrades findet sich die beste Übereinstimmung beider Papiersorten; unterhalb des 6. Grades zeigen die mit reinem Jodkalium bereiteten Papiere constant eine intensivere Färbung als das Basler Ozonometer, über dem 8. Grade des letzteren findet bei dem mit reinem Jodkalium bereiteten Papiere bereits ein Ausbleichen Statt.

Unter den Stoffen, welche eine vollständige Entfärbung des Jodkleisters hervorbringen, sind ausser den desoxydirenden, z. B. schweflige Säure, phosphorige Säure, Schwefelwasserstoff, dann den kaustischen Alkalien, auch organische Substanzen in Beziehung auf das Zustandekommen der Ozonreaction in Betracht zu nehmen. Wie kräftig diese wirken, geht schon daraus hervor, dass Ozonometer-Papiere an solchen Stellen, die längere Zeit mit den Fingern berührt wurden, sich in ozonhältiger Luft entschieden weniger intensiv färben. Ein der Luft ausgesetzt gewesenes Papier, welches 7 Grade nach Schönbein's Scala zeigte, war durch 12stündiges Liegen in destillirtem Wasser völlig gebleicht worden, was nur den vom Wasser aus der Luft aufgenommenen organischen Substanzen zuzuschreiben sein dürfte, da sich die Gegenwart letzterer durch die Bildung von

Pristley'scher Materie verrieth,. ausserdem aber reines, in wohl verwahrten Gefässen aufbewahrtes destillirtes Wasser, wie wir uns direct überzeugten, keine entfärbende Wirkung auf Jodstärke äussert. Da die Kleisterlösung beim längeren Aufbewahren einer Veränderung unterliegt, bei der das Auftreten von Stoffen, welche entfärbend auf Jodamylum wirken können, möglich und wahrscheinlich ist, stellten wir vergleichende Versuche mit frisch bereitetem und solchem Kleister an, der durch 8—10 Tage an der Luft gestanden hatte. Letzterer zeigte (die Temperatur des Locales stieg nie über 10° R.) keine Spur von saurer Reaction, und bedurfte, um denselben Grad von Färbung anzunehmen wie der reine, einer entschieden grösseren Menge von unserer später zu beschreibenden Normal-Jodtinctur, auch war die Färbung nicht so rein blau, wie sie bei frischer Kleisterlösung ist.

§. 4. Um bestimmtere Daten als die mit dem Schönbein'schen Ozonometer zu erhaltenden zu gewinnen, versuchten wir das in der Atmosphäre vorkommende Ozon in der Art quantitativ zu bestimmen, dass wir die Wirkung desselben auf ein geeignetes Reagens durch die Titrirmethode ermittelten. Nachdem wir zu diesem Behufe eine Auflösung von Bleioxyd in Ätzkali, Kobaltoxydulhydrat und schwefelsaure Indigolösung versucht hatten, blieben wir bei der Anwendung des reinen Jodkaliums und schwefliger Säure nach Bunsen's Methode stehen. Die früher genannten Stoffe erwiesen sich im Allgemeinen viel zu wenig empfindlich, und die Indigolösung hat noch obenein den Nachtheil, dass sie schon durch den gewöhnlichen Sauerstoff der Luft entfärbt wird. Auch die Titrirung derselben bietet Schwierigkeiten, denn wir fanden, dass die durch oxydirende Stoffe, von denen wir Chromsäure und Salpetersäure versuchten, in sehr verdünnten Lösungen, wie wir sie anwenden mussten, bewirkte Entfärbung nicht nur überhaupt sehr langsam, sondern auch um so langsamer eintrat, je verdünnter die Lösung gewesen war. Dadurch aber, dass bei einer so lange dauernden Berührung der zu titrirenden Flüssigkeit mit der atmosphärischen Luft die entfärbende Wirkung der letzteren schon allein in Betracht kommt, wird die Bestimmung des Titre höchst unsicher.

§. 5. Die schweflige Säure, deren wir uns bei unseren Untersuchungen bedienten, wurde vor jedem einzelnen Versuche durch eine Jodtinctur titrirt, die durch Auflösen von 100 Milligrammen Jod in 20 Par. Kubikzollen destillirtem Wasser, unter Zusatz der zur

Auflösung des Jod eben hinreichenden Menge von reinem Jodkalium erhalten worden war. Die angewendeten Büretten waren in Hundertel Kubikzolle getheilt, so dass jedem Theilstriche 0·05 Milligramme Jod entsprachen. Bei Bestimmung des Titre der schwefligen Säure, die, weil wir bei unseren Bestimmungen auf sehr geringe Jodmengen gefasst sein mussten, in sehr verdünntem Zustande angewendet wurde, gewahrten wir eine Erscheinung, von der wir bisher nirgends Erwähnung gemacht fanden, die aber von grossem Einflusse auf die Präcision der erhaltenen Resultate ist, nämlich das bei längerem Stehen einer durch schweflige Säure beinahe vollständig entfärbten Jodkleisterlösung eintretende Nachbläuen derselben. Wir wollen beispielsweise zwei der beobachteten Fälle anführen:

104 Raumtheile Normal-Jodtinctur mit frischer Kleisterlösung versetzt, forderte zur Entfärbung 87 Rthle. schwefliger Säure; nach 10 Minuten war die Flüssigkeit wieder tief violett geworden, und zur vollständigen Entfärbung waren noch 20·5 Rthle. schwefliger Säure erforderlich. Als somit auf 104 Rthle. Jodtinctur 107·5 Rthle. schwefliger Säure angewendet worden waren, hatte sich eine bleibende Entfärbung eingestellt. Um zu entscheiden, ob die Menge der angewendeten schwefligen Säure nicht vielleicht zu gross gewesen sei, wurden 101 Rthle. mit Kleisterlösung versetzter Jodtinctur bis zur sehr blassen Amethystfarbe durch schweflige Säure von demselben Titre wie früher entfärbt. Nach 10 Minuten war eine gesättigte violettblaue Färbung eingetreten, die nach Verlauf weiterer 10 Minuten tiefer und reiner blau geworden war, und sich von nun an nicht weiter veränderte. Es wurde nun wieder bis zur blassen Amethystfarbe entfärbt; wir hatten bis jetzt im Ganzen 96 Rthle. schwefliger Säure gebraucht. Aber auch diesmal war nach 20 Minuten eine entschiedene Vermehrung der Färbung eingetreten, die durch 2 Rthle. schwefliger Säure beseitigt, allmählich jedoch in viel geringerem Grade zum Vorschein kam. Als nun abermals 3·5 Rthle. schwefliger Säure zugesetzt worden, hatte sich die Entfärbung bleibend erhalten. Daher sind zur vollständigen Entfärbung von 101 Rthle. Jodtinctur (= 5·05 Milligrammen Jod) 101·5 Rthle. schwefliger Säure erforderlich gewesen, während bei dem vorigen Versuche 107·5, also um 6 Rthle. zu viel angewendet wurde.

Daraus geht die Nothwendigkeit hervor, bei derartigen Titrirungen, wenn man Ursache hat ein Nachbläuen erwarten zu können,

die Entfärbung allmählich vorzunehmen, und nie so viel schweflige Säure zuzusetzen, dass die Farbe das erste Mal sogleich ganz verschwindet. Da wir die Erscheinung des Nachbläuens einem Gehalte unseres Jodkaliums an jodsaurem Kali zuschrieben, so wendeten wir in der Folge zur Darstellung unserer Normaltinctur nur solches Jodkalium an, das zuvor längere Zeit in glühendem Flusse erhalten worden war. Diese liess nun allerdings in frisch bereitetem Zustande jenes Nachbläuen durch längere Zeit nicht wahrnehmen, wohl aber, wenn sie durch mehrere Wochen dem zerstreuten Lichte des Arbeitslocales ausgesetzt gewesen war, wobei durch den Einfluss des Lichtes Jodsäure gebildet worden sein dürfte.

§. 6. Eine andere, die Genauigkeit der Messungen störende Erscheinung ist die Farbenänderung, welche der rein blaue Jodkleister jedesmal erleidet, wenn er mit überschüssigem Jodkalium zusammengebracht wird. Stellt man sich durch Zugiessen einer von überschüssigem Jodkalium freien Jodtinctur zu einer klaren Kleisterlösung rein blau gefärbten Jodkleister dar, und setzt denselben tropfenweise einer mässig concentrirten, oder selbst verdünnten Jodkaliumlösung zu, so verändert sich das Blau allsogleich in ein schmutziges Violettroth, das dem gewisser Früchtensäfte, z. B. der Hollunderbeeren, der schwarzen Kirschen u. dgl., wenn sie eben anfangen zu verderben, nicht unähnlich ist.

Setzt man einer klaren Kleisterlösung so viel Jodtinctur zu, dass die anfänglich mit tiefblauer Farbe gelöste Jodstärke sich als schwarzblauer Niederschlag ausscheidet, und übergiesst den Niederschlag mit Jodkaliumlösung, so nimmt er ebenfalls die erwähnte rothe Färbung an. Dasselbe geschicht, wenn man zu einer mässig concentrirten Jodkaliumlösung klaren Stärkekleister, und hierauf tropfenweise Jodtinctur bringt. Hier entsteht sogleich die rothe Färbung, und bildet sich bei weiterem Jodzusatze ein dunkler, rothbrauner Niederschlag. In sehr verdünnten Lösungen ist die Farbe ein schwaches Gelbroth, das weit weniger gut wahrzunehmen ist als das schwache Blau der reinen Jodstärke bei gleicher Verdünnung. Man überzeugt sich davon am besten, wenn man von rein blauer Jodkleisterlösung gleiche Mengen, z. B. je einen Tropfen, in Jodkaliumlösung und in ein gleiches Volum destillirtes Wasser bringt.

§. 7. Nachdem wir uns durch diese vorläufigen Untersuchungen in die Kenntniss der Fehlerquellen gesetzt hatten, schritten wir

zur quantitativen Bestimmung des Ozongehaltes der Luft.

Versuch 1. Mit Hilfe einer Saugvorrichtung wurde die atmosphärische Luft durch einen Liebig'schen Kugelapparat geleitet, der mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung enthielt. Den Zusatz von Kleister erachteten wir anfänglich für nöthig, weil wir dadurch das Abdestilliren des allenfalls ausgeschiedenen Jod mit der continuirlich durchstreichenden Luft zu verhindern gedachten, andererseits glaubten wir, da wir damals den in §. 3 angegebenen Versuch noch nicht angestellt hatten, bei der niederen Temperatur, welche zur Zeit des Versuches (Ende Februar) herrschte, keine Besorgniss wegen einer Zersetzung des Kleisters hegen zu dürfen. Nachdem 1131 Litre Luft durch den Apparat gegangen waren, zeigte die Flüssigkeit in den Kugeln nicht die mindeste Farbe, dagegen hatten sich die mit einer dünnen Schichte von Jodkaliumkleister bedeckten Wände der ersten Kugel und der zu den drei unteren Kugeln führenden Röhre blau gefärbt. Die Färbung war an den, von der einströmenden Luft zuerst getroffenen Stellen am intensivsten, und nahm sehr rasch nach den unteren Kugeln hin ab. Nach dem Ausgiessen der ungefärbten Flüssigkeit spülten wir den Apparat mit schwefliger Säure so lange aus, bis wir jede Spur von blauer Farbe an den Wänden der Kugel und Röhre verschwunden sahen. Die schweflige Säure war so verdünnt worden, dass 100 Rthle. derselben 50 Rthle. unserer Normal-Jodlösung entfärbten; zum Ausspülen des Kugelapparates hatten wir 20 Rthle. dieser Säure verwendet. Die zum Nachtitriren gebrauchte Jodtinctur wurde aus der Normalflüssigkeit durch Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser erhalten, und es waren von ihr bis zum Beginne der Jodreaction in der zum Ausspülen verwendeten schwefligen Säure 12·5 Rthle. erforderlich; 20 Rthle. der Säure hätten aber 20 Rthle. von dieser Jodlösung gefordert, somit entsprechen die fehlenden 7·5 Rthe. =3·75 Rthlen. der Normaltinctur dem im Apparate ausgeschiedenen Jod. 1131 Litre atmosphärischer Luft hatten sonach 0·19 Milligramme Jod frei gemacht. Würde man das Ozon als allotropischen Sauerstoff mit unverändertem Atomgewichte ansehen, so käme auf 100,000 Litre Luft 1 Milligramm, also sehr nahe 1 Kubikcentimeter, d. h. $\frac{1}{100.000,000}$ des Volums Ozon.

Versuch 2. Da Schönbein die Vermuthung ausgesprochen hat, dass die Ozonbildung von Salpetersäurebildung begleitet werde,

und auch die Gegenwart von freier Salpetersäure in der Luft von Anderen behauptet worden ist, so schien es uns vor Allem nöthig zu untersuchen, ob auch dann noch eine Ozonreaction wahrzunehmen ist, wenn die Luft vorläufig durch Stoffe geleitet worden war, die im Stande sind etwa vorkommende freie Salpetersäure zu hinden. Nachdem wir uns vorläufig die Überzeugung verschafft hatten, dass die auf gewöhnliche Art durch Phosphor ozonisirte Luft, wenn sie durch trockenen, an der Luft zerfallenen Ätzkalk geströmt ist, noch immer auf Jodkalium kräftig reagirt, sogen wir atmosphärische Luft durch eine mit trockenem Kalke gefüllte Röhre, hinter welcher sich, gleichfalls in eine Glasröhre eingeschlossen, ein Streifen Ozonometer-Papier befand, und erhielten deutliche Ozonreaction. Die Ausscheidung von Jod im Versuche Nr. 1 konnte daher nicht auf alleinige Rechnung von freier, in der Luft enthaltener Salpetersäure kommen, wenn auch die Gegenwart derselben nicht in Abrede gestellt werden möchte.

Versuch 3. Gleichzeitig mit dem Versuche Nr. 1 wurde durch einen zweiten Aspirator die nahe gleiche Luftmenge durch einen blos mit destillirtem Wasser gefüllten Kugelapparat gezogen, hinter welchem sich ein Streifen von Ozonometer-Papier in einer Glasröhre eingeschlossen befand. Dieses Papier zeigte nach Beendigung und während der Dauer des Versuches keine Färbung. Das Wasser reagirte schwach sauer. Auf Zusatz von Kalkmilch war beim Erwärmen ein sehr schwacher Geruch nach Ammoniak wahrzunehmen; die abfiltrirte und eingedampfte Flüssigkeit zeigte unzweideutig Salpetersäuregehalt. Wenn daher Salpetersäure in der Luft vorkömmt, so scheint sie nur in geringer Menge frei, zum grösseren Theile an Ammoniak gebunden als salpetersaures Ammoniak darin enthalten zu sein.

Versuch 4. Nachdem wir den Einfluss der Veränderlichkeit der Kleisterlösung auf die Empfindlichkeit der Jodreaction erkannt hatten, flösste uns die lange Dauer des Versuches Nr. 1 Bedenken in dieser Hinsicht ein, und wir unternahmen daher einen neuen, bei welchem eine verdünnte Auflösung von reinem Jodkalium ohne Kleisterzusatz angewendet wurde. Um jedoch einer etwaigen Bildung von jodsaurem Kali durch die Einwirkung des ausgeschiedenen Jod auf das Kali möglichst zu begegnen, setzten wir der Jodkaliumlösung eine kleine Menge von doppelt kohlensaurem Natron zu. Der Kugelapparat war diesmal, um beim Durchsaugen der Luft weniger Widerstand zu

haben, durch ein 5 Linien weites W-förmiges Glasrohr ersetzt, so dass die in zwei Partien getrennte Flüssigkeit in den zwei unteren Krümmungen des Rohres so vertheilt war, dass die unter geringem Drucke durchstreichende Luft dennoch in hinreichende Berührung mit Jodkalium kam. Die Flüssigkeit hatte wohl allmählich eine sehr schwach gelbliche Färbung angenommen, gab aber auf Zusatz von Kleisterlösung keine Spur von Jodreaction. Wir müssen dieses negative Resultat der Anhäufung von organischen, reducirenden, aus der Luft in die Jodkaliumlösung gelangten Stoffen, und vielleicht auch dem Umstande zuschreiben, dass, wie bereits erwähnt, eine geringe Menge von blauem Jodkleister sich im überschüssigen Jodkalium mit nicht wahrnehmbarer Farbe löst.

Versuch 5. Wir unternahmen daher am 23. März um 6h Abends einen neuen Versuch, der bis zum 27. 6h Abends fortgesetzt wurde, bei welchem die Luft durch eng zusammengerolltes, eine Glasröhre in der Ausdehnung von 20 Centimeter ausfüllendes Jodkaliumkleister-Papier streichen musste. Die Färbung war besonders in der ersten Hälfte des Papieres und an den Rändern, die zuerst vom Luftstrome getroffen worden waren, ziemlich intensiv, auch die entferntere Papierhälfte war in ihrer ganzen Ausdehnung blass lila gefärbt. Mit 15 Rthlen. schwefliger Säure, von welcher 22 Rthle. 28 Rthle. Jodtinctur entsprachen, zusammengebracht, waren nach der völligen Entfärbung 13·5 Rthle. Normaltinctur zur Nachtitrirung erforderlich, was einer Menge von 0·275 Milligramm freien, durch den Luftstrom ausgeschiedenen Jod entspricht. Die Menge der durchgesogenen Luft betrug 1254 Litre, wornach 100,000 Litres Luft 22 Milligramme Jod, oder 1·4 Milligramm Ozon entsprechen. Der mittlere Ozongehalt nach Schönbein's Scala war 7·9.

Versuch 6. Vom 27. März 6h Abends bis 1. April 6h Abends wurden 1914 Litres Luft auf die vorhin beschriebene Weise eingesogen, und im Allgemeinen am Papiere dieselben Erscheinungen beobachtet. Mit 48 Rthlen. schwefliger Säure, von welcher 42 Rthle. 50 Rthle. Jodtinctur entsprachen, zusammengebracht, waren zum Nachtitriren 34 Rthle. Jodtinctur erforderlich, was einer im Papiere freigewordenen Jodmenge von 1·15 Milligramm entspricht. Der Versuch ergab sonach auf 100,000 Litre 60 Milligramme Jod, äquivalent 3·75 Milligrammen Ozon. Nach Schönbein'scher Scala war der mittlere Ozonometergrad 7·4 gewesen.

Versuch 7. Da mit der Luft stets eine grosse Menge von organischen und reducirenden Stoffen eingesogen werden, dadurch aber ein störender Einfluss auf das Zustandekommen der Jodreaction unvermeidlich gegeben ist, so verfuhren wir derart, dass wir die Luft zuerst durch eine Röhre über Bimssteinstücke streichen liessen, die mit schwefelsäurehaltiger Chromsäure getränkt waren. Die letztere bereiteten wir durch Zersetzung einer concentrirten Lösung von doppelt chromsauren Kali mit concentrirter Schwefelsäure in der bekannten Weise.

Der Versuch begann am 23. April 5ʰ Abends und dauerte bis 28. 12ʰ Mittags. Das Jodkaliumkleister-Papier färbte sich anfänglich stark, wurde aber allmählich entfärbt, so dass die von der einströmenden Luft zuerst getroffenen Stellen völlig gebleicht, die entfernteren nur mehr schwach gefärbt waren. Wie in allen bisher angeführten Versuchen in sehr verdünnte, mit 20 Rthlen. schwefliger Säure versetzte Kleisterlösung gebracht, waren 14 Rthle. Normal-Jodtinctur erforderlich, um die blaue Färbung eben wieder auftreten zu lassen. Der Titre der schwefligen Säure war unmittelbar zuvor bestimmt, und es erforderten 20 Rthle. derselben 20·5 Rthle. Jodtinctur. Da in der angegebenen Zeit 255 Litre Luft durch den Apparat gegangen waren, so kommen nach diesem Versuche auf 100,000 Litre Luft 127 Milligramme Jod, entsprechend 7·94 Milligrammen Ozon. Mittlerer Ozonometergrad 4·78.

Es schien sich sonach unsere Vermuthung, dass die in der Luft enthaltenen reducirenden Stoffe einen störenden Einfluss auf die Intensität der Ozonreaction ausüben, zu bestätigen.

Wir müssen jedoch gegen dieses Resultat noch einige Bemerkungen aussprechen, welche zwar nicht geeignet sein dürften, dasselbe im Allgemeinen als fehlerhaft, dennoch aber die Menge des ausgeschiedenen Jod etwas zu gross erscheinen zu lassen. Denn wiewohl wir vor Anstellung des quantitativen Versuches uns die Überzeugung verschafft hatten, dass Jodkaliumkleister-Papiere in einem durch schwefelsäurehaltige Chromsäure gegangenen, ozonfreien Luftstrom keine Färbung annehmen, erregte in uns der Umstand Bedenken, dass aus der mit in Chromsäure getränkten Bimssteinstücken gefüllten und der erwärmenden Wirkung der Sonnenstrahlen durch mehrere sonnige und sehr warme Tage ausgesetzten Glasröhre eine sauer reagirende Flüssigkeit abdestillirt war, die sich an den

Wänden des zwischen den Bimssteinstücken und den Jodkalium-kleister-Papieren befindlichen, etwa $2^1/_2$ bis 3 Schuh langen Glas-Rohres condensirt hatte. Durch Ausspülen dieses Rohres mit destillirtem Wasser verschafften wir uns die Gewissheit, dass die saure Flüssigkeit an den Wänden eine übrigens äusserst geringe Menge Schwefelsäure enthielt. Die beobachtete Entfärbung indessen, welche durch Schwefelsäure überhaupt nicht hervorgebracht werden kann, lässt die Vermuthung nicht aufkommen, dass die im vorliegenden Falle erhaltene grössere Jodmenge etwa auf Rechnung der abdestillirten Schwefelsäure zu setzen sei. Diese Entfärbung ist vielmehr, da wir die Papiere bei allen unseren Versuchen stets vor der directen Bestrahlung durch die Sonne geschützt hatten, eine reine Ozonwirkung, und wie wir in der Folge zeigen werden, durch Bildung von jodsaurem Kali veranlasst.

§. 8. Einige Wahrnehmungen, die wir während dieser Versuche zu machen Gelegenheit hatten, liessen es uns wünschenswerth erscheinen, die mit der Ozonbildung zugleich auftretenden Phänomene zum Gegenstande specieller Studien zu machen. Wiewohl nun unsere Arbeiten in diesem Sinne auf viele durch die Localverhältnisse bedingte Schwierigkeiten stiessen, auch durch mittlerweile eingetretener Hindernisse eine Unterbrechung erleiden mussten, sonach nicht als abgeschlossen anzusehen sind, können wir doch nicht umhin, einige der in dieser Richtung angestellten Versuche schon dermalen zu veröffentlichen.

Da man das Auftreten der blauen Färbung an Jodkaliumkleister-Papieren, die Entfärbung von Indigolösung u. dgl. nicht als charakteristische Ozonreaction ansehen kann, weil jede dieser Erscheinungen auch durch andere Ursachen als Ozon zum Vorschein kommen kann, dürfte es in zweifelhaften Fällen stets nöthig sein, von den bekannten Ozonwirkungen vorzüglich jene Oxydationen in Betracht zu ziehen, welche durch den gewöhnlichen Sauerstoff der Luft oder durch Säuren nicht hervorgebracht werden, wie z. B. die Bildung von Salpetersäure aus Ammoniak.

Da unter den verschiedenen Ozonquellen ausser der Elektrolyse des Wassers, die Oxydation des Phosphors die bedeutendste ist, befassten wir uns zunächst mit dieser, machten jedoch auch Versuche mit fetten Ölen, Naphta, Ackererde u. dgl. Die oxydirenden Wirkungen, welche durch mehrere organische Verbindungen, namentlich

Terpentinöl, Citronenöl, Bittermandelöl, Nussöl, Äther, Alkohol hervorgebracht werden, sind in jüngster Zeit von Kuhlmann (Compt. rendus T. 41, p. 538) studirt worden. Die von uns mit rectificirtem Steinöl angestellten Versuche ergaben, dass bei diesem, und so auch mit hoher Wahrscheinlichkeit bei den von Kuhlmann untersuchten Stoffen, Ozonbildung stattfindet. Denn als wir in eine Flasche, deren Boden mit einer dünnen Schichte Naphta bedeckt war, Streifen von Ozonometer-Papieren brachten, nahmen dieselben eine stark blaue Farbe an; Papiere mit Indigoschwefelsäure gefärbt, und die Korkstöpsel, die zum Verschlusse halbgefüllter Naphtaflaschen dienten, wurden gebleicht. Als wir ferner in einer weithalsigen Flasche sehr verdünntes Ätzammoniak mit einer Schichte reinen Steinöls bedeckten, und unter oftmaligem Schütteln durch mehrere Wochen in Berührung mit Luft stehen liessen, fanden wir in der Flüssigkeit eine namhafte Menge von salpetersaurem Ammoniak. Da die fetten Öle beim Ranzigwerden, ferner die ätherischen Öle wesentlich ähnliche Erscheinungen zeigen, nämlich organische Pigmente zu bleichen, Ozonometer-Papiere zu bläuen etc., so ist es wahrscheinlich, wiewohl wir nicht Gelegenheit hatten, die Bildung von Salpetersäure zu beobachten, wenn sie mit Ammoniak und Luft in Berührung sind, dass entgegen der Ansicht von Kuhlmann bei der Oxydation derselben ebenfalls Ozonbildung auftritt.

§. 9. Bezüglich der Ozonbildung durch die Oxydation des Phosphors stellten wir, in der Absicht die Menge des unter verschiedenen Verhältnissen sich bildenden Ozons und seine Wirkungen zu studiren, viele Versuche an, aus denen wir folgende hervorheben:

1. Als wir atmosphärische Luft Blase für Blase langsam durch Wasser streichen liessen, in welchem Phosphorstücke so vertheilt waren, dass die Luftblasen bei ihrem Durchgange durch das Wasser in vielfältige Berührung mit Phosphor kommen mussten, nirgends aber der Phosphor über das Wasserniveau hervorragte, bewirkte die abziehende Luft im Jodkaliumkleister sowohl als an Ozonometer-Papieren keine Spur von Veränderung.

2. Wir sogen mittelst eines Aspirators atmosphärische Luft durch ein System von drei geräumigen Glasballons. In den ersten Ballon trat die Luft durch ein bis nahe an den Boden desselben reichendes Glasrohr. Jeder Ballon enthielt einige, nur zum Theil mit Wasser bedeckte Phosphorstücke, und war mit dem vorangehenden

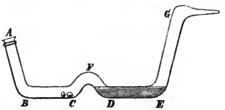
durch ein Woulfe'sches Rohr verbunden. Die Oberflächen der Korke, durch welche die Woulfe'schen Röhren geführt wurden, waren sorgfältig mit Collodium gefirnisst, um die Zerstörung derselben durch Ozon, und somit Verlust des letzteren so viel als möglich zu beseitigen. Aus dem letzten Ballon gelangte die Luft in eine mit destillirtem Wasser gesperrte Waschflasche, von welcher aus der Luftstrom durch eine verdünnte Jodkaliumkleister-Lösung geleitet wurde.

Hatte der Luftstrom nur eine geringe Geschwindigkeit, so zeigte sich gar keine Jodreaction, bei rascherem Strome trat sie zwar auf, verschwand aber schnell wieder. Indem wir geleitet durch den Versuch 1, diese Entfärbung der mit dem Luftstrome fortgeführten phosphorigen Säure zuschrieben, ersetzten wir das destillirte Wasser der Sperrflasche durch Chromsäurelösung; der Erfolg war ein günstiger, indem wir nun stets eine starke Ozonreaction erhielten. Dieselbe war aber um so intensiver, je rascher die Luft durch die Ballons strömte, was uns veranlasste, einen davon wegzulassen in der Vermuthung, dass möglicher Weise das in dem ersten Ballon gebildete Ozon in den folgenden durch den Phosphor und die phosphorige Säure wieder zerstört werden könnte. In der That war dadurch eine noch intensivere Ozonreaction eingetreten.

3. Als wir ein Stück trockenes Ozonometer-Papier von 60 Quadratcentimeter Fläche unter eine Glasglocke brachten, in der sich in einem Uhrschälchen zum Theile mit Wasser bedeckter Phosphor befand, hatte dasselbe eine fleckige Färbung angenommen; der Farbenton variirte zwischen Grad 5 — 7 der Schönbein'schen Scala. Durch Titrirung fanden wir in demselben 0·56 Milligramme freies Jod. Ein zweiter, später eingebrachter Papierstreifen von 66 Quadrat-Centimeter Fläche zeigte gleichförmig den Farbenton 9; die Titrirung ergab in selbem doch nur 0·2 Milligramme freies Jod; ein dritter ebenso grosser Streifen hatte gleichförmig den Farbenton 6, und ergab nur 0·04 Milligramme Jod. Da die schweflige Säure vor und nach diesen Versuchen titrirt worden war, und in beiden Fällen der Titre derselben gleich gefunden wurde, konnte die auffallende Differenz jener Resultate nur dem Umstande zugeschrieben werden, dass die in der Luft des Apparates befindliche gasförmige, phosphorige Säure sich an den Papierfasern condensirt hatte, und daher beim Einbringen derselben in destillirtes Wasser die Jodreaction theilweise

wieder in derselben Weise vernichtete, wie schweflige Säure thun würde.

4. Wir zogen aus den voranstehenden Versuchen die Folgerung, dass ein längeres Verweilen der Luft über dem Phosphor zur kräftigen Ozonbildung nicht nöthig sei, dass es aber jedenfalls gerathen erscheine, die bereits ozonisirte Luft so schnell als möglich von der phosphorigen Säure zu trennen, und construirten daher folgenden Apparat. Eine 5 Linien weite Glasröhre wurde in Form der nebenstehenden Figur gebogen, der Schenkel *AB* war circa 4 Zoll, die horizontalen Stücke



BC und *DE*, etwa 5 Zoll lang, sind durch den bogenförmigen Theil *CFD* verbunden; der aufsteigende Schenkel *EG*, 10 Zoll lang, ist bei *G* in eine $2^1/_2$ Zoll lange, dünnere Röhre ausgezogen. Einige Stücke Phosphor wurden bis zu der Stelle *C*, wo die bogenförmige Röhre beginnt, vorgeschoben, der horizontale Theil von *D* bis *E* war mit Chromsäurelösung abgesperrt, so dass die mittelst eines Aspirators eingesogene Luft, bei dem offenen Ende *A* einströmend, sich ozonisirte, hierauf sogleich in die Chromsäurelösung tretend von phosphoriger Säure befreit, durch *G* in die zur Untersuchung dienenden Substanzen gelangte. Die Verbindung der Apparate, in denen diese letzteren angewendet wurden, mit dem beschriebenen Ozonapparate bot grosse Schwierigkeiten, indem, wie bereits Baumert bemerkte, Kautschukröhren sehr bald durch den ozonisirten Luftstrom zerstört wurden, wesshalb scharfe quantitative Bestimmungen nicht erzielt werden konnten. Ein Zusammenschmelzen mit dem Ozonapparate war aber aus dem Grunde unthunlich, weil wir die ozonisirte Luft durch verschiedene Stoffe zu leiten beabsichtigten, und das Einschleifen der Verbindungsröhren, welches Baumert vorschlägt, war unter den hiesigen Verhältnissen ebenfalls nicht wohl ausführbar. Wir begnügten uns daher die Operationen so lange fortzusetzen, als die verbindenden Kautschukröhren aushielten, und sie, sobald sie undicht zu werden anfingen, zu wechseln. Trotzdem wir bedeutende Mengen von Ozon erhielten, war die Zerstörung der

Verbindungsröhren keine so rasche, wie Baumert angibt, wohl aus dem Grunde, weil wir die Enden der an einander stossenden Glasröhren so nahe als möglich an einander brachten, und weil bei unserer Art zu verfahren, der Gasstrom unter einem geringeren Drucke stand als die äussere Luft. Dennoch wollen wir unsere quantitativen Bestimmungen nur als Schätzungen gelten lassen, aber so, dass die von uns gefundenen Mengen jedenfalls nicht zu gross sein können, sondern sogar unter den wahren Werthen liegen müssen. Als wir die durch Phosphor in der beschriebenen Weise ozonisirte Luft durch zwei mit verdünnter und mit etwas doppelt kohlensaurem Natron versetzter Jodkaliumlösung gefüllte Lie big'sche Kugelapparate streichen liessen, und aus Vorsicht, um zu erkennen, ob Ozon oder Jod aus denselben entweiche, dahinter eine Glasröhre mit Jodkaliumkleister-Papier angebracht hatten, fanden wir durch Titrirung des in den Kugelapparaten ausgeschiedenen Jod, dass die Menge des gebildeten Ozons entschieden mit der Temperatur der einströmenden Luft variirte, derart, dass bei niedriger Temperatur weniger als bei höherer gebildet wurde. Versuche, um den Zusammenhang zwischen Temperatur und Ozonmenge zu finden, scheiterten an dem Umstande, dass die Ozonmengen unabhängig von der Temperatur sehr variabel sind. Das günstigste Resultat bei einer Lufttemperatur von 11° R. erhalten, ergab auf 34 Litre eingesogener Luft die auffallende Menge von 62 Milligramm ausgeschiedenen Jod, oder 3·87 Milligramm Ozon-Sauerstoff. Auch bei dieser Versuchsreihe ergab sich, dass die Menge des gebildeten Ozons mit abnehmender Geschwindigkeit des Luftstromes abnahm, und zwar in auffallender Weise, denn wir erhielten einmal bei sehr langsamem Strome und 9° äusserer Temperatur auf 34 Litre Luft nur 1·35 Milligramm Jod.

Anfänglich liessen wir die Luft frei bei *A* zutreten, später fanden wir, dass eine grössere Ozonausbeute erzielt wurde, als wir die Röhre bei *B* mit Wasser absperrten, so dass die blasenweise eintretende Luft eine Wellenbewegung veranlasste, durch welche die Phosphorstücke und die nahen Röhrenwände vom Wasser bespült und fortwährend von phosphoriger Säure gereinigt wurden. In der Folge wendeten wir mit noch besserem Erfolge verdünnte Chromsäurelösung zu diesem Zwecke an. Wurde dagegen eine Flüssigkeit angewendet, durch welche die Oberfläche des Phosphors mit ausgeschiedenen fremdartigen Stoffen bedeckt wurde, wie z. B.

salpetersaures Quecksilberoxydul, so hörte die Ozonbildung fast gänzlich auf. Es geht daraus die Nothwendigkeit hervor, bei derartigen Versuchen für möglichste Reinheit der Oberfläche der Phosphorstücke zu sorgen, da schon solche, die längere Zeit in gewöhnlichem Brunnenwasser gelegen und die Reinheit ihrer Oberfläche eingebüsst haben, einen grossen Theil ihrer Wirksamkeit verlieren; ebenso werden Phosphorstücke, die längere Zeit hindurch zur Ozonbildung verwendet wurden, ohne durch Bespülen mit verdünnter Chromsäurelösung gereinigt zu werden, nach und nach fast unwirksam. Denselben die Ozonausbeute continuirlich vermindernden Einfluss üben auch jene Stellen der Glasröhre, an denen sich phosphorige Säure condensiren kann, ohne dass durch Abspülen eine Reinigung derselben möglich ist. Dies ist bei unserem Apparate an den Stellen *CFD* der Fall. Um daher den Weg der ozonisirten Luft bis zur Chromsäure abzukürzen und die Reinigung von phosphoriger Säure so rasch als möglich vorzunehmen, veränderten wir den Apparat dahin, dass wir den horizontalen Theil von *D* bis *E* länger (10—12 Zoll lang) nahmen, und denselben mit in Chromsäurelösung getränkten Bimssteinstücken erfüllten. Die Länge des gebogenen Theiles *CFD* wurde auf einen Zoll reducirt, und statt des aufsteigenden Rohres *EG* wandten wir ein U-förmiges Rohr an, dessen beide Schenkel mit Bimssteinstücken und einer entsprechenden Menge von flüssiger Chromsäure gefüllt waren. Die grösste Ausbeute an Ozon, die wir mit diesem Apparate erhalten konnten, erreichte jedoch nicht das Maximum, das wir mit dem zuvor beschriebenen Apparate unter den günstigsten Bedingungen erhalten hatten, und ergab auf 34 Litre Luft nur 46 Milligramm ausgeschiedenes Jod, oder 2·87 Milligramm Ozon.

Die Veränderlichkeit in den erhaltenen Ozonmengen war indessen geringer als früher, wiewohl noch immer derart, dass wir es aufgaben weitere quantitative Bestimmungen vorzunehmen, und daher zu den folgenden Versuchen übergingen.

5. Bevor die Luft in den eben beschriebenen Apparat gelangte, musste sie durch zwei U-förmige Röhren streichen, von denen die erste Chromsäure, die zweite concentrirte Schwefelsäure enthielt; in dem den Phosphor enthaltenden Theil der Röhre befand sich diesmal keinerlei Sperrflüssigkeit. Auf diese Weise mit einem trockenen Luftstrome operirend, erhielten wir bei geringer Geschwindigkeit desselben auf 26 Litre Luft 11 Milligramme ausgeschiedenes Jod.

6. Aus dem mit Chromsäure gesperrten, in 5. beschriebenen Apparate leiteten wir die ozonisirte Luft durch zwei Kugelapparate, von denen der erste mit Kalkmilch, der zweite mit Jodkaliumlösung gefüllt war. Anfänglich blieb das Jodkalium ungefärbt. Nachdem aber circa 240 Litre Luft durchgeströmt waren, hatte eine Ausscheidung von Jod stattgefunden; die Menge desselben betrug 9 Milligramme. Der abgenommene Jodkalium-Apparat wurde durch einen mit frischer Kalkmilch gefüllten Kugelapparat ersetzt, hinter welchem sich eine zur Aufnahme von Ozonometer-Papieren dienende Röhre befand. So wie der Aspirator zu wirken begann, zeigte sich sogleich Ozonreaction an den Papieren und zwar höchst intensiv, bald trat Entfärbung ein, und nach 15—20 Minuten waren dieselben wieder völlig weiss geworden. Dieser Versuch der Bläuung und Entfärbung der Ozonometer-Papiere in dem durch zwei mit Kalkmilch gefüllte Kugelapparate gegangenen Luftstrom wurde mit dem stets gleichen Erfolge mehrere Male wiederholt. Nachdem seit Anbringung des zweiten Kugelapparates abermals circa 200 Litre Luft durchgesogen worden waren, so dass durch die Kalkmilch des ersten Kugelapparates 440, durch die des zweiten 200 Litre ozonisirte Luft passirt waren, untersuchten wir die Flüssigkeiten auf Salpetersäure. Die des ersten Kugelapparates enthielt davon eine leicht nachweisbare Menge, dagegen konnten wir in jener des zweiten keine Spur davon finden. Die als Sperrflüssigkeit dienende verdünnte Chromsäure wurde mit Kalkhydrat [1]) neutralisirt, und ergab eine auffallend intensive Salpetersäure-Reaction. Die Luft, welche bei dem jedesmaligen Füllen des Aspirators entwich, verbreitete einen höchst intensiven Ozongeruch, auch bemerkten wir in derselben leichte Nebel.

7. Bei einem weiteren derartigen Versuche wurde der zweite Kugelapparat mit völlig salpetersäure-freier Ätznatronlösung gefüllt und der Versuch im Ganzen wie vorhin angestellt. Durch den mit Kalkmilch gefüllten Kugelapparat waren 440 Litre ozonisirte Luft gegangen, durch das Ätznatron 240. Beide Flüssigkeiten enthielten bereits Salpetersäure, doch herrschte diese in der Kalkmilch im

---

[1]) Das bei allen diesen Versuchen angewendete Kalkhydrat wurde vorläufig auf Salpetersäure geprüft und erwies sich frei davon.

Vergleiche mit dem Ätznatron vor. Die in dem Aspirator aufgenommene Luft hatte ebenfalls intensiven Ozongeruch.

8. Hinter dem Ozonapparate befand sich ein blos mit destillirtem Wasser gefüllter Kugelapparat, auf diesen folgte eine, im feuchten Zustande eingefüllten Natronkalk enthaltende Glasröhre, ferner ein mit Jodkaliumlösung gefüllter Kugelapparat. Der Apparat war an der Eintrittsstelle der Luft mit Chromsäure abgesperrt. Nachdem bereits 80 — 100 Litre Luft im langsamen Strome durchgesogen waren, zeigte sich noch immer keine Ausscheidung von Jod; dieselbe stellte sich jedoch bei beschleunigtem Luftstrome ein, und verschwand wieder mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit. Nachdem mit beschleunigter Geschwindigkeit im Ganzen 400 — 500 Litre Luft durchgesogen worden waren, hatte constant Jodausscheidung stattgefunden. Der Natronkalk gab eine zwar unzweideutige aber immerhin schwache Salpetersäure-Reaction [1]). Die Sperrflüssigkeit liess, nachdem sie mit sorgfältig geprüftem kohlensaurem Natron neutralisirt worden war, Salpetersäure nachweisen. Ebenso enthielt das Wasser des dem Natronkalk vorangehenden Kugelapparates Salpetersäure. Da es um reichlich Ozon zu erhalten nöthig ist, die Sperrflüssigkeit oft zu erneuern, wurde die Untersuchung auf einen Salpetersäuregehalt derselben wiederholt mit wechselndem Erfolge vorgenommen. Ein und das anderemal wollte es gar nicht gelingen, Salpetersäure zu finden, hin und wieder fanden sich nur Spuren. Überhaupt kann die Salpetersäure in der Sperrflüssigkeit sehr leicht übersehen werden; denn ist diese Wasser, so wird bald viel phosphorige Säure von demselben aufgenommen, die sich auf Kosten der ohnehin nur in geringer Menge vorhandenen Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt und daher die Auffindung der ersteren vereitelt. Der Zusatz von Chromsäure zur Sperrflüssigkeit steuert diesem Übelstande bis zu einem gewissen Grade. Indessen kann auch hier, wenn man nicht von Zeit zu Zeit immer wieder frische Chromsäure zusetzt, derselbe Übelstand wie bei Anwendung von reinem Wasser eintreten; sobald nämlich alle vorhandene Chromsäure reducirt ist, findet die Oxydation

[1]) Die Reaction auf Salpetersäure wurde mit Eisenvitriol in der Art vorgenommen, dass die mit concentrirter Schwefelsäure versetzte Substanz mit einer obenauf schwimmenden Schichte von Eisenvitriollösung bedeckt wurde. Die an der Berührungsfläche auftretende Färbung ist selbst bei sehr geringen Mengen von Salpetersäure deutlich erkennbar.

eines Theiles der phospborigen Säure auf Kosten der Salpetersäure Statt. Ein Zurückbleiben von unzersetzter Chromsäure bringt aber sehr grosse Misslichkeiten für das Zustandekommen einer unzweideutigen Salpetersäure-Reaction mit sich, so dass man, um eine solche zu erhalten, den geeigneten Moment gut treffen muss.

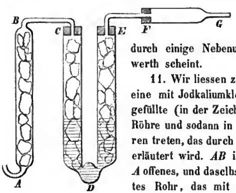
9. Die Entfärbung der blauen Jodstärke in einem Strome stark ozonisirter Luft, die sich in so netter und auffallender Weise im Versuche 6 gezeigt hatte, veranlasste uns, diese Erscheinung speciell zu untersuchen. Nachdem wir vorläufig die entfärhten Papiere mit schwefliger Säure befeuchtet, und wahrgenommen hatten, dass sie schon bei dem Trocknen wenigstens an den Rändern, noch mehr aber in ozonisirter Luft sich wieder blau färbten, war es wahrscheinlich, dass die Entfärbung nicht von einem Abdunsten des Jod, sondern vielmehr von einer Oxydation desselben herrühren dürfte. Um hierüber Gewissheit zu bekommen, stellten wir hinter den Ozonapparat zwei Kugelapparate, von denen der erste schwache Kalilösung, der zweite Jodkalium, dem wie immer etwas doppelt kohlensaures Natron zugesetzt war, enthielt. Hinter dem Jodkaliumapparate befand sich noch eine zur Aufnahme von Ozonometer-Papieren bestimmte Glasröhre. Der Luftstrom hatte eine mässige Geschwindigkeit, und bald war das Jodkalium von ausgeschiedenem Jod tief braun gefärbt, während das dahinter befindliche Ozonometer-Papier zuerst blau, dann farblos, später aber wieder blau und endlich schwarz wurde (von den mit der Luft entweichenden Joddämpfen). Bei fortgesetztem Durchleiten von ozonisirter Luft wurde die Farbe des Jodkaliums wieder heller, und es war, nachdem circa 1200 Litre Luft durch den Apparat gegangen waren, nur mehr eine sehr blassgelbe Färbung übrig geblieben. Die zur Trockne eingedampfte Flüssigkeit hinterliess einen Rückstand, der grösstentheils aus jodsaurem Kali bestand. Es bedarf keiner weiteren Erörterung, dass die etwaige Bildung von Jodsäure durch Ozon bei unseren quantitativen Ozonbestimmungen keinen störenden Einfluss haben konnte, da zur Bildung von 1 Äquiv. jodsaurem Kali 6 Äquiv. Ozonsauerstoff erforderlich sind, die wieder 6 Äquiv. schwefliger Säure oxydiren.

10. Da wir bei unseren Versuchen fast jedesmal bei rascherem Luftstrome Nebel in den Kugelapparaten und den dahinter befindlichen Glasröhren, ja einige Male selbst in der Luft, die beim Füllen des Aspirators aus demselben entwich, auch damals wahrgenommen

hatten, als die ozonisirte Luft durch basische Oxyde geleitet worden war, wendeten wir unsere Aufmerksamkeit dieser Erscheinung zu.

Wir liessen ozonisirte Luft durch eine mit trockenem Kalihydrat gefüllte Röhre in ein tiefes mit Jodkaliumlösung gefülltes Cylinderglas treten, in welches ein empfindliches Thermometer so eingesenkt war, dass seine Kugel in demselben Niveau, in welchem die Luftblasen eintraten, sich befand. Von da wurde die Luft in einen geräumigen Glasballon mittelst einer bis auf den Boden desselben reichenden Glasröhre geführt. Das Gefäss mit Jodkalium war von einer Hülle schlecht wärmeleitender Stoffe umgeben. Bei langsamer Strömung fand keine Jodausscheidung Statt, bei raschem Luftstrome erfolgte sie reichlich ohne bemerkbare Temperatursänderung; dagegen condensirten sich die mehr erwähnten Nebel an den Wänden des Glasballons zu einer anfänglich wasserhellen, später von aus dem Jodkalium abdestillirenden Jod gelblich gefärbten Flüssigkeit, die sauer reagirte, und in der durch die bekannten Methoden mittelst Ammoniak und Magnesiasalz, sowie durch salpetersaures Silberoxyd die Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure nachgewiesen werden konnte. Auch bei dem Versuche 8 hatten wir die aus dem letzten Kugelapparate abdestillirende Flüssigkeit untersucht, und gleichfalls Phosphorsäure und phosphorige Säure gefunden; ausserdem gab sie aber auch eine zwar schwache, aber erkennbare Spur von Salpetersäure-Reaction.

§. 10. Von mehreren mit feuchter Ackererde angestellten Versuchen wollen wir Einen ausführlicher erwähnen, der durch einige Nebenumstände beachtenswerth scheint.



11. Wir liessen zuvörderst Luft durch eine mit Jodkaliumkleister-Papieren dicht gefüllte (in der Zeichnung weggelassene) Röhre und sodann in ein System von Röhren treten, das durch nebenstehende Figur erläutert wird. *AB* ist ein verticales, bei *A* offenes, und daselbst aufwärts gekrümmtes Rohr, das mit dem U-Rohr *CDE*

verbunden, und wie dieses mit in Chromsäure-Lösung getränkten Bimssteinstücken gefüllt ist; das U-Rohr enthält überdies noch flüssige Chromsäure, *FG* ist eine zur Aufnahme der Ozonometer-Papiere dienende Röhre, die mit einem Aspirator bei *G* verbunden wurde. Nach dem Durchsaugen von 180 Litre Zimmerluft, die durch dichte Lagen von Jodkaliumkleister-Papieren gegangen, und auf die letzten Schichten desselben ohne merkbare Einwirkung geblieben waren, somit als ozonfrei angesehen werden durften, war auch das in *FG* befindliche Ozonometer-Papier farblos geblieben; als aber das Rohr *AB* in ein mit feuchter Ackererde gefülltes Glas von circa 3 Litre Inhalt so eingesenkt wurde, dass die eingesogene Luft die ganze Schichte der Ackererde passiren musste, um in die Röhre bei *A* einzutreten, erhielten wir schon nach dem Einsaugen von 60 Litre Luft die ersten Spuren von Ozonreaction. Nachdem etwa 480 Litre Luft durchgegangen waren, beobachteten wir bereits eine bedeutend intensive Färbung des Ozonometer-Papieres (nach Schönbein's Scale Grad 7). Das Glas mit Ackererde war mit doppelter Lage von Jodkaliumkleister-Papier bedeckt gewesen. Die Bimssteinstücke, so wie das U-förmige Rohr enthielten frische, noch nicht zum Waschen von ozonisirter Luft gebrauchte Chromsäurelösung. Nichts destoweniger trat, als nach Beendigung des Versuches mit der Ackererde diese entfernt, und Luft allein in der früher beschriebenen Weise eingesogen wurde, Bläuung der Ozonometer-Papiere ein, so dass es schien, als ob die Waschröhren einen Stoff absorbirt hätten, der eine Zersetzung des Jodkalium hervorzubringen vermochte. Bei einem früheren ganz ähnlichen Versuche, bei welchem wir aber eine schon einmal gebrauchte Chromsäure angewendet hatten, war allerdings ein vor dem Ozonometer-Papier in der Röhre *FG* angebrachtes Lackmuspapier bleibend geröthet, aber auch, im Vergleiche mit einem während der ganzen Dauer des Versuches an der freien Luft gelegenen Streifen, deutlich gebleicht worden.

Warum die Chromsäure, die doch früher an den Ozonometer-Papieren keine Färbung veranlasste, diese veränderte, nachdem mit Ackererde in Berührung gewesene Luft längere Zeit durch sie hindurch gegangen war, so wie die Ursache der sauren Reaction dieses Luftstromes, müssen späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben; wir glauben indessen, unseren bei der Ozonbildung durch Phosphor erhaltenen Resultaten nach zu urtheilen, mit Wahrscheinlichkeit auf

die Anwesenheit von Salpetersäure in dieser Luft schliessen zu dürfen.

§. 11. Schlussfolgerungen.

Wiewohl bei den grossen Schwierigkeiten, denen man bei derartigen Versuchen begegnet, und unter den obwaltenden besonderen Verhältnissen, die endlich eine Unterbrechung unserer Versuche veranlassten, noch manche Fragen unerledigt und manche Zweifel ungelöst bleiben mussten, glauben wir uns dennoch jetzt schon zu folgenden Schlüssen berechtigt:

1. Die absolute Menge des in der Luft enthaltenen Ozons ist jedenfalls eine sehr geringe; wenn man das Ozon als Modification des Sauerstoffes mit unverändertem Atomgewichte betrachtet, so ergab selbst Versuch 7 nicht mehr als etwa $^1/_{1000}$ Volumprocent.

2. die Bestimmung derselben nach der Methode Schönbein's liefert keine irgendwie vergleichbaren Resultate; denn

a) die Färbung der Ozonometer-Papiere wird mehr oder weniger intensiv ausfallen, je nachdem mehr oder weniger in bestimmtem Grade ozonisirte Luft an denselben vorüberstreicht, also je nachdem die Luft bewegt oder ruhig ist u. s. w.;

b) die Gegenwart reducirender Stoffe, z. B. organische Verbindungen, Schwefelwasserstoff etc., in der Luft beeinträchtigt die Jod-Reaction, kann sie local sogar ganz zum Verschwinden bringen;

c) die Anwendung von schwefelhaltigem Jodkalium zur Darstellung der Ozonometer-Papiere macht dieselben um so unempfindlicher, je mehr Schwefel in dem Jodkalium enthalten ist;

d) das unzersetzte Jodkalium der Papiere wandelt nicht blos die blaue Farbe des Jodamylum in Violettroth um, und erschwert dadurch eine genaue Vergleichung des Farbentones des an der Luft gefärbten Papieres mit den Tönen der Scala, sondern kann auch, bei schwach ozonisirter Luft, eine bemerkbare Färbung nicht zu Stande kommen lassen, da sich die geringe Menge Jodstärke in dem in diesem Falle stets überschüssigen unzersetzten Jodkalium mit nicht wahrnehmbarer Farbe löst;

e) bei grösserem Ozongehalte der Luft tritt durch die Bildung von Jodsäure eine Entfärbung auf, daher derselbe Farbenton der Scala durch sehr verschiedene Mengen von einwirkendem Ozon hervorgebracht wird, und bei sehr grossem Ozongehalte der Luft sehr niedere Grade der Scala erhalten werden können.

3. Die Ozonbildung durch sich oxydirenden Phosphor erfolgt in sehr kurzer Zeit (momentan?), weil man um so mehr Ozon erhält, je schneller die Luft um den Phosphor erneuert wird, und bei sehr langsamem Luftstrom die Ozonmenge sich rasch vermindert, ungeachtet der Phosphor sich fortwährend oxydirt, daher auch eine Vergleichung der Ozonmenge mit jener des gleichzeitig oxydirten Phosphors keine constanten Resultate liefern kann. Dieselbe Verminderung der Ozonmenge tritt ein, wenn in einem Raume, in dem gar kein oder nur ein sehr beschränkter Luftwechsel stattfindet, eine zu grosse Menge Phosphor sich befindet. In jedem Falle ist die bemerkbare Ozonwirkung nur der Überschuss der oxydirenden Wirkung des Ozons über die desoxydirenden Wirkungen der phosphorigen Säure und des Phosphors.

4. Die Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf ist zur Ozonbildung durch Phosphor nicht unumgänglich nöthig.

5. Wenn man nicht annehmen will, dass Phosphorsäure und phosphorige Säure enthaltende Luft durch ätzende Alkalien streichen könne, ohne die freien Säuren an diese abzugeben, so scheint es, dass die über den Phosphor wegstreichende Luft stets gewisse Mengen Phosphor in Dampfgestalt mit fortführt, die sich erst allmählich, während der Fortführung durch den vorhandenen Sauerstoff oxydiren.

6. Die Ozonbildung durch Phosphor ist immer von Salpetersäurebildung begleitet (ein interessantes Beispiel von katalytischer Wirkung, indem hier ein dem Phosphor in chemischer Beziehung sehr analoger Stoff, der Stickstoff, in den Oxydationsprocess hineingezogen wird).

7. Wenn ozonisirte Luft durch ätzende Alkalien strömt, erfolgt die Bildung salpetersaurer Salze jedenfalls nicht augenblicklich; strömt die ozonisirte Luft rasch durch solche Stoffe, so entweicht ein grosser Theil des gebildeten Ozons. Die wässerigen Lösungen der *Alkalien* wirken weniger energisch als dieselben Stoffe in fester Form, namentlich in porösem Zustande.

8. Weil die Ozonbildung stets von Salpetersäurebildung begleitet wird, so könnte in den Versuchen 7, 8 und 9 die in den ätzenden Alkalien nachgewiesene Salpetersäure auch zum Theil auf Rechnung des dampfförmigen, in allen Theilen unserer Apparate sich oxydirenden Phosphors, oder auch auf Rechnung von Stickoxydgas zu

schreihen sein, welches in der den Phosphor umgehenden Luft aus der hier sich hildenden Salpetersäure durch die gleichzeitig auftretende phosphorige Säure entwickelt und in die weiteren Theile des Apparates geführt wurde, wo es sich vollständig wieder zu Salpetersäure oxydiren konnte. Dafür spräche Versuch 10 §. 9, bei welchem Salpetersäure-Reaction in der Flüssigkeit auftrat, die sich hinter dem letzten mit Jodkalium gefüllten Kugelapparate condensirt hatte, ohne dass hier irgend eine alkalische Suhstanz die Salpetersäurebildung eingeleitet hahen konnte.

9. Bei der Oxydation der organischen Stoffe der Ackererde hildet sich Ozon. Da in diesem Falle immer Ammoniak vorhanden ist, erklärt sich das Auftreten von salpetersauren Salzen in den höheren Schichten des Ackerbodens. Ehenso entsteht Ozon hei der Oxydation ätherischer und fetter Öle, womit vielleicht die hekannte Erfahrung im Zusammenhange steht, dass ätherische Öle, wenn sie mit Wasser destillirt worden sind, anfänglich nur einen schwachen Geruch zeigen, der sich erst verstärkt und oft modificirt, wenn diese Öle einige Zeit mit Luft in Berührung gewesen sind.

10. Da wir keine Ozonreaction erhielten, als wir Kalium, Natrium und Eisen in feuchter sowohl, als auch in trockener Luft sich oxydiren liessen, scheint es, dass die Ozonhildung nur bei jenen Oxydationen auftritt, bei denen sich flüchtige Oxydationsproducte hilden.

Die im Vorhergehenden dargelegten Resultate dürften eine Reihe von Erscheinungen erklären können, die in jüngster Zeit durch Cloëz und de Lucas (Compt. rendus XLI, 935 u. 1521) veröffentlicht wurden. Ersterer liess eine grosse Menge atmosphärischer Luft, die von Ammoniak und Säuren gereinigt worden war, üher poröse Suhstanzen streichen und fand, dass hei den meisten derselhen die Bildung von salpetersauren Salzen sich nachweisen liess; de Lucas vermuthete, dass diese Salpeterhildung einem Ozongehalte der Luft zuzuschreihen sei, und daher zu jener Zeit am stärksten auftreten werde, wenn der Ozongehalt der Luft am grössten ist. In dieser Voraussetzung liess er durch Phosphor ozonisirte Luft durch Alkalien streichen, und hat dabei in der That die Bildung einer hedeutenden Menge salpetersaurer Salze wahrgenommen. Er hat jedoch vernachlässigt, die hei der Oxydation des Phosphors nehen Ozon entstehende Salpetersäure und das aus dieser möglicherweise gehildete Stick-

oxyd, bevor die ozonisirte Luft mit dem Alkali in Berührung kam, zu beseitigen. Es bedürfen daher derartige Versuche eine Wiederholung. Dass, wie Cloëz meint, schon der gewöhnliche Sauerstoff der Luft den gasförmigen Stickstoff bei Berührung mit porösen Substanzen zu Salpetersäure oxydiren könne, hat keine Wahrscheinlichkeit für sich, es müssten sonst unsere porösen Kalkwände allenthalben mit salpetersauren Salzen incrustirt werden und der grösste Theil des Stickstoffes der Luft im Laufe vieler Jahrtausende durch die Berührung mit der porösen Erdrinde oxydirt worden sein. Viel mehr Wahrscheinlichkeit hat es für sich, dass die Salpetersäure, welche bei der Ozonbildung in der atmosphärischen Luft gleichzeitig entsteht, die Quelle aller diese beobachtet Salpeterbildungen ist.